

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-257669

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G01N 1/28			G01N 1/28	X
1/00	102		1/00	D
21/73			21/73	
27/26	381		27/26	D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全5頁)

(21) 出願番号	特願平8-61117	(71) 出願人	000190138 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月18日	(72) 発明者	剣持 克彦 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号 信越 石英株式会社内
		(72) 発明者	前川 清貴 福井県武生市北府2丁目1番5号 株式会 社福井環境分析センター内
		(72) 発明者	辻 忠左衛門 福井県武生市北府2丁目1番5号 株式会 社福井環境分析センター内
		(74) 代理人	弁理士 石原 詔二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化けい素中の不純物量の分析方法

(57) 【要約】

【課題】 二酸化けい素中に含まれる難溶性の微量不純物を確実に分解溶液化して、二酸化けい素中に含まれる全不純物量、特に天然石英粉中のジルコニウムを正確に定量出来るようにした二酸化けい素中の不純物量の分析方法を提供する。

【解決手段】 フッ化水素酸或いはフッ化水素酸と他の無機酸との混酸で二酸化けい素を分解した後、分解液をそのまま或いは他の無機酸を更に添加した後に蒸発乾固し、その残留物にアルカリ金属の塩または水酸化物を加えて加熱熔融し、その後このアルカリ金属の塩または水酸化物を無機酸水溶液または純水で溶解して、該溶液中の不純物を定量分析する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ化水素酸或いはフッ化水素酸と他の無機酸との混酸で二酸化けい素を分解した後、分解液をそのまま或いは他の無機酸を更に添加した後に蒸発乾固し、その残留物にアルカリ金属の塩または水酸化物を加えて加熱溶融し、その後このアルカリ金属の塩または水酸化物を無機酸水溶液または純水で溶解して、該溶液中の不純物を定量分析することを特徴とする二酸化けい素中の不純物量の分析方法。

【請求項 2】 前記二酸化けい素が石英ガラス、石英ガラス製造用シリカ又は石英ガラス製造用の天然石英粉であることを特徴とする請求項 1 記載の二酸化けい素中の不純物量の分析方法。

【請求項 3】 前記二酸化けい素中の不純物がジルコニウム元素であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の二酸化けい素中の不純物量の分析方法。

【請求項 4】 前記二酸化けい素の分解液に硫酸を加えた後白煙が出るまで蒸発乾固し、その残留物にアルカリ金属の塩としてホウ砂或いはその無水塩である四ホウ酸ナトリウムを加えて 8 0 0 ℃ 以上に加熱溶融することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の二酸化けい素中の不純物量の分析方法。

【請求項 5】 前記二酸化けい素の分解を白金容器内で行なうことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の二酸化けい素中の不純物量の分析方法。

【請求項 6】 白金容器内でフッ化水素酸と硫酸を加えて天然石英粉を分解し、その後硫酸白煙が出るまで蒸発乾固し、これに四ホウ酸ナトリウムを加えて 8 0 0 ℃ 以上に加熱溶融し、冷却後希塩酸で希釈し、この溶液中のジルコニウム元素を ICP-AES (プラズマ発光法) で定量測定することを特徴とする天然石英粉中のジルコニウムの分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体工業や光通信分野で用いられる石英ガラスおよびその原料である非晶質あるいは結晶質の二酸化けい素中の不純物元素の分析方法に関し、特に、天然石英中のジルコニウム元素の定量分析方法に関する。

【0002】

【関連技術】 従来、二酸化けい素中の不純物元素の分析は、二酸化けい素をフッ化水素酸で分解溶液化して、この溶液中の不純物元素を通常の溶液の純度分析手法で分析し、その結果から二酸化けい素中の不純物元素含有量を算出するという方法で定量分析していた。

【0003】 フッ化水素酸は二酸化けい素を分解する力は強いが、他の金属不純物は必ずしも良く溶かすとは限らないので、分解時に同時に金属元素を良く溶かす硝酸を共存させておくことも広く行われている。

【0004】 フッ化物として揮発散逸してしまうような

元素、例えばホウ素などを分析する場合には、燐酸や硫酸のような不揮発性の酸を添加したり、該元素を吸着固定するマンニットなどの有機物添加剤を加えることも行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、本発明者等は、石英ガラス中の幾つかの元素はこれまでの手法では正しく分析できないという事を見出した。特に、ジルコニウム元素は、分析の最初の試料分解時に十分に溶けきらないので正しく定量分析できないことが判明した。

【0006】 さらに、本発明者等は、この未溶融物を分解溶液化する有効な手段を検討し、含有される不純物全量を正確に分析できる分析方法につき鋭意研究を続けた結果、従来の石英ガラスの分析方法では正確に分析できなかったジルコニウムのような元素の分析が可能になることを見出し、本発明を完成したものである。

【0007】 特に、天然石英粉中には、その地質学的な発生過程に応じて様々の形態で不純物が存在している。これらの一部は従来の手法では分解溶液化できなかったもので正しく分析されていなかったことが明らかになった。さらに、これらの原料を精製する過程で、精製方法によっては存在する不純物を分解しにくい形態に変えてしまうということも明らかになった。

【0008】 本発明は、上記した事情に鑑みなされたもので、二酸化けい素中に含まれる難溶性の微量不純物を確実に分解溶液化して、二酸化けい素中に含まれる全不純物量、特に天然石英粉中のジルコニウムを正確に定量出来るようにした二酸化けい素中の不純物量の分析方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明の二酸化けい素中の不純物量の分析方法は、フッ化水素酸或いはフッ化水素酸と他の無機酸との混酸で二酸化けい素を分解した後、分解液をそのまま或いは他の無機酸を更に添加した後に蒸発乾固し、残留物にアルカリ金属の塩または水酸化物を加えて加熱溶融し、その後このアルカリ金属の塩または水酸化物を無機酸水溶液または純水で溶解して、該溶液中の不純物を定量分析することを特徴とする。

【0010】 二酸化けい素を分解するための好ましい方法は、表面が緻密で滑らかな例えば白金の容器の内に二酸化けい素固体を置き、これにフッ化水素酸と硝酸と少量の硫酸を加え、加熱分解することである。

【0011】 開放状態でこの操作を行うと、加えたフッ化水素酸の全量が分解に用いられないので、分解に要する当量の 4 倍から 5 倍量のフッ化水素酸が必要であるが、終始滑らかな表面の白金容器中で処理が行えるし、このまま同じ容器でアルカリ溶融ができるから、容器の移し変えが必要無いという利点がある。もちろん、この時は開放系で分解と乾固を行うので、必要なクリーン度

をもった環境が必要な事は言うまでもない。

【0012】もう一つの具体的な分解溶液化の方法は、固体の二酸化けい素をフッ化水素酸と共に加圧酸分解容器中で100℃以上に加熱して分解溶液化する事である。密閉系で分解されるので環境のクリーン度に厳密な管理を要求しない点、ほぼ当量のフッ化水素酸で分解できるので目的不純物濃度の高い分解液が得られる長所がある。このままフレイムレス原子吸光光度法で分析する場合に有利であるし、この分解液を蒸発乾固する方法を採用する場合でも液量が少ないので有利である。通常の二酸化けい素の分析がこの方法を採用しているのはこの二つの長所のためである。

【0013】本発明では、従来分析できなかった不純物は未溶融の微小パーティクルであろうという仮説の下に、これを検証し完成したものである。したがって、通常多用されるマイクロサイズの凹凸がある四フッ化エチレン樹脂の加圧酸分解容器は最適ではない。特にブロックから切り出して作成した加圧酸分解容器は、不純物パーティクルを凹凸に捕獲してしまう可能性があるので、蒸発乾固するためにこの微小パーティクルを含む分解液を白金容器に移す際に十分注意が必要である。加圧酸分解容器の内容容器は白金製ルツボを用いるといった、加圧酸分解法の改良工夫は好ましいことである。

【0014】次に、このフッ化けい素酸（ヘキサフルオロケイ酸）を主成分とする溶液を開放状態で加熱すると、揮発性のフッ化けい素酸やフッ化けい素は揮発散逸してしまい、けい素成分が無くなって不純物を含む残留物だけが残る。

【0015】分析化学では「乾固」という操作は必ずしも「固体にする」ことを意味しない。固体になるまで乾かしてしまうと後の工程で希薄な酸では回収できなくなる場合もある。この蒸発乾固処理は、揮発性の物質が完全に揮発散逸することが目的であるから、不揮発性の酸として、少量の硫酸を加えてから、硫酸白煙が出るまで加熱する操作も「乾固」と呼んでいる。

【0016】特に区別して「白煙乾固」と呼ぶこともある。本発明の場合では、硫酸を加えて白煙乾固すると主成分のけい素やフッ素を完全に取り除くことができる。白煙乾固に際して加える酸としては、硫酸ばかりでなく硝酸や過塩素酸を用いることもある。

【0017】本発明では、この蒸発乾固の次に残留物をアルカリ溶融する。アルカリ溶融という操作は、水溶液ではないアルカリ金属の塩等の化合物を加熱溶融して、数百℃以上の溶解力の強い液体とし、これに目的物質を溶解する操作である。

【0018】例えば、具体的には、アルカリ金属の塩としてホウ砂あるいはその無水塩である四ホウ酸ナトリウムを白金容器内で800℃以上に加熱して溶融する。結晶水の無い四ホウ酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）の方が高純度試薬が入手しやすいし、結晶水の脱離に際して飛

散が起こらないので便利である。他のアルカリ化合物、例えば NaCl 、 NaOH 等も同様に利用することが出来る。

【0019】アルカリ溶融の容器としては、白金製の容器を好適に用いることが出来る。800℃以上の加熱が必要なので、四フッ化エチレンのような樹脂は、前述したその内表面に存在する細かい凹凸の点からも、耐熱性の点からも用いることが出来ない。

【0020】本発明方法における二酸化けい素の分解方法として適用できるもう一つの方法は、固体二酸化けい素をフッ酸蒸気で分解する方法である。この一例は「分析化学便覧」（改訂四版、丸善株式会社、平成3年11月30日発行）第764ページ、左欄、「b、二酸化ケイ素」の項に記載されている。これを改良した特開平7-72056号公報記載の方法も有用である。これらは密封容器中にフッ化水素酸を入れ、その液とは隔離して固体二酸化珪素を、やはり同じ密封容器中に保持するものである。

【0021】二酸化けい素は、例えば小さなルツボ様の容器に収容されている。フッ化水素の蒸気でけい素成分が揮発散逸したあと液相が残らずに、不純物成分のみが容器内に乾固状態に残る。特に蒸発乾固操作を必要としないで主成分のけい素と不純物を分離する手法である。

【0022】この気相蒸気分解法で得られた乾固物を、アルカリ溶融してもよい。最初から二酸化珪素を白金製の容器に収めて蒸気分解を行えば、未溶融のパーティクルを失うおそれもないので、好ましい方法である。

【0023】溶融した塩を、室温まで冷却すると固体のアルカリ塩となる。これは純水で溶解できる。希薄な酸の水溶液、例えば希塩酸や希硝酸などを用いれば更に容易に溶解できる。溶解を助けるために沸騰しない程度に加熱することは好ましい。

【0024】上記した手順で得られた水溶液を、通常の方法で定容にし、不純物濃度を測定する。本発明の方法で特に重要な元素であるジルコニウム（ Zr ）を分析する場合には、ICP-AES（プラズマ発光法）を好適に用いることが出来る。

【0025】本発明の分析方法が対象とする二酸化けい素としては、具体的には、石英ガラス、石英ガラス製造用非晶質シリカ又は石英ガラス製造用の天然石英粉等をあげることができる。

【0026】本発明の天然石英粉中のジルコニウムの分析方法は、白金容器内でフッ化水素酸と硫酸を加えて天然石英粉を分解し、その後硫酸白煙が出るまで蒸発乾固し、これに四ホウ酸ナトリウムを加えて800℃以上に加熱溶融し、冷却後希塩酸で希釈し、この溶液中のジルコニウム元素をICP-AES（プラズマ発光法）で定量測定することを特徴とする。

【実施例】次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定

されるものではない。

【0027】実施例1

石英ガラス製造用の天然石英粉を白金皿上に5グラム取り、5mlの硝酸と40mlの50%フッ化水素酸と2~3滴の硫酸を加えて加熱する。石英粉が溶けきるまで、必要に応じてフッ化水素酸を加えて目視的に完全に分解する。更に温度を上げながら硫酸白煙が出るまで白煙乾固する。

【0028】この状態で、2グラムの四ホウ酸ナトリウム粉末を加えて加熱溶解する。このとき800℃以上の加熱が必要である。十分溶けた後、放置冷却し、固形物を1対1に希釈した希塩酸10mlを加えて溶解する。更に10mlの希塩酸を添加したのち、溶液を50mlのフラスコに移して、定容とする。

【0029】こうして得られた試料溶液を、通常のICP-AES（プラズマ発光法）を用いた分析手法で分析し、固体二酸化けい素中の不純物濃度を求める。表1には、こうして求めた天然石英粉中のジルコニウム（Zr）の分析値を示した。

【0030】実施例2

加圧酸分解容器に、5グラムの石英ガラス製造用の天然石英粉と25mlの50%フッ化水素酸を入れて密閉し、160℃で4時間加熱保持して目視上完全に溶液化した。この溶液を白金皿上に注意深く取りだし、さらに硫酸を2~3滴加えて加熱し、硫酸白煙が出るまで白煙乾固した。

【0031】この状態で、2グラムの四ホウ酸ナトリウム粉末を加えて加熱溶解する。十分溶けた後、放置冷却し、固形物を1対1に希釈した希塩酸10mlを加えて溶解する。更に10mlの希塩酸を加えたのち、溶液を50mlのフラスコに移して定容とする。

【0032】こうして得られた試料溶液を、通常のICP-AES（プラズマ発光法）を用いて分析し、固体二酸化けい素中の不純物濃度を求める。表1には、こうして求めた天然石英粉中のジルコニウム（Zr）の分析値を示した。

【0033】加圧酸分解容器から、分解液を取り出すに際して、見えない未溶解パーティクルを残さないように白金皿上に移すことに注意しないと、実際より少ないと思われる分析値を得ることがまれに生ずる。

【0034】実施例3

実施例1と同様に、天然石英粉から溶解して製造した石英ガラス中のジルコニウム（Zr）含有量を分析し、結

果を表1に示した。

【0035】比較例1

次の点を除き、実施例1と同様の実験を行なった。実施例1の手順において、硫酸白煙が出るまで白煙乾固したのち、アルカリ溶解を行わずそのまま放冷する。放置冷却後、1対1に希釈した希塩酸20mlを加えて希釈し、溶液を50mlのフラスコに移して定容とする。

【0036】こうして得られた試料溶液を、通常のICP-AES（プラズマ発光法）を用いた分析手法で分析し、固体二酸化けい素中の不純物濃度を求める。表1には、こうして求めた天然石英粉中のジルコニウム（Zr）の分析値を示した。

【0037】比較例2

実施例2と同様に、加圧酸分解容器に5グラムの石英ガラス製造用の天然石英粉と25mlの50%フッ化水素酸を入れて密閉し、160℃で4時間加熱保持して目視上完全に溶液化した。この溶液を白金皿上に注意深く取りだし、さらに硫酸を2~3滴加えて加熱し、硫酸白煙が出るまで白煙乾固した。

【0038】冷却後、1対1に希釈した希塩酸20mlを加えて希釈し、溶液を50mlのフラスコに移して定容とする。こうして得られた試料溶液を、通常のICP-AES（プラズマ発光法）を用いて分析し、固体二酸化けい素中の不純物濃度を求める。表1には、こうして求めた天然石英粉中のジルコニウム（Zr）の分析値を示した。分析件数を多く繰り返しても、表に示したような分析結果であり、本発明の分析方法で見られたような高い値は観測されなかった。

【0039】比較例3

実施例3と同様に、分析対象を石英ガラスにして含有されるジルコニウム（Zr）を分析した。比較例1と同様な方法で分解した後にアルカリ溶解を行わない方法で分析した。観測されたジルコニウム（Zr）含有量を表1に示した。

【0040】本発明の分析方法によると、表1からわかるように、石英粉中のジルコニウム（Zr）のような元素が、完全に全量溶液化されるので正しい含有量を分析可能であることが判明した。また、同じく表1に示されるように、石英ガラス中のジルコニウム（Zr）についても、全含有量を正しく求めることができることがわかった。

【0041】

【表1】

	試 料	分解方法	分解容器	アルカリ溶融	Z r 観測値
実施例 1	天然石英粉	開放熱酸分解	白金皿	有り	0.7ppm
実施例 2	天然石英粉	加圧酸分解	テフロン	有り	0.7ppm
実施例 3	石英ガラス	開放熱酸分解	白金皿	有り	0.7ppm
比較例 1	天然石英粉	開放熱酸分解	白金皿	なし	0.1ppm
比較例 2	天然石英粉	加圧酸分解	テフロン	なし	0.1ppm
比較例 3	石英ガラス	開放熱酸分解	白金皿	なし	0.6ppm

【0042】表1において、実施例2のZr観測値は、くり返し測定で、まれに0.1ppmから0.2ppm程度の低い値を観測する場合があった。また、Zr観測値の単位は、重量ppmである。

【0043】上記実施例においては、石英粉、即ち結晶質二酸化珪素と天然石英ガラス、即ち非晶質二酸化珪素について、そのジルコニウム（Zr）含有量の測定について述べたが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。例えば、合成水晶や合成石英ガラスが分析対象でも本発明の方法は有効であるし、また対象元素が

ジルコニウム（Zr）以外であっても有効である。ジルコニウム（Zr）とともに難溶性のパーティクルを形成する元素、例えばハフニウム（Hf）などについても本発明の方法を好適に適用することができる。

【0044】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明によれば、二酸化けい素中に含まれる難溶性の微量不純物を確実に分解溶液化して、含まれる全不純物、特に、天然石英粉中のジルコニウムを正確に定量できるという大きな効果が達成される。

フロントページの続き

(72)発明者 斉藤 学
福井県武生市北府2丁目1番5号 株式会
社福井環境分析センター内

(72)発明者 宮澤 寛幸
福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石
英株式会社武生工場内

(72)発明者 渡辺 博行
福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石
英株式会社武生工場内